

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-067602

(43)Date of publication of application : 09.03.1999

(51)Int.Cl.

H01G 9/028

(21)Application number : 09-229216

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 26.08.1997

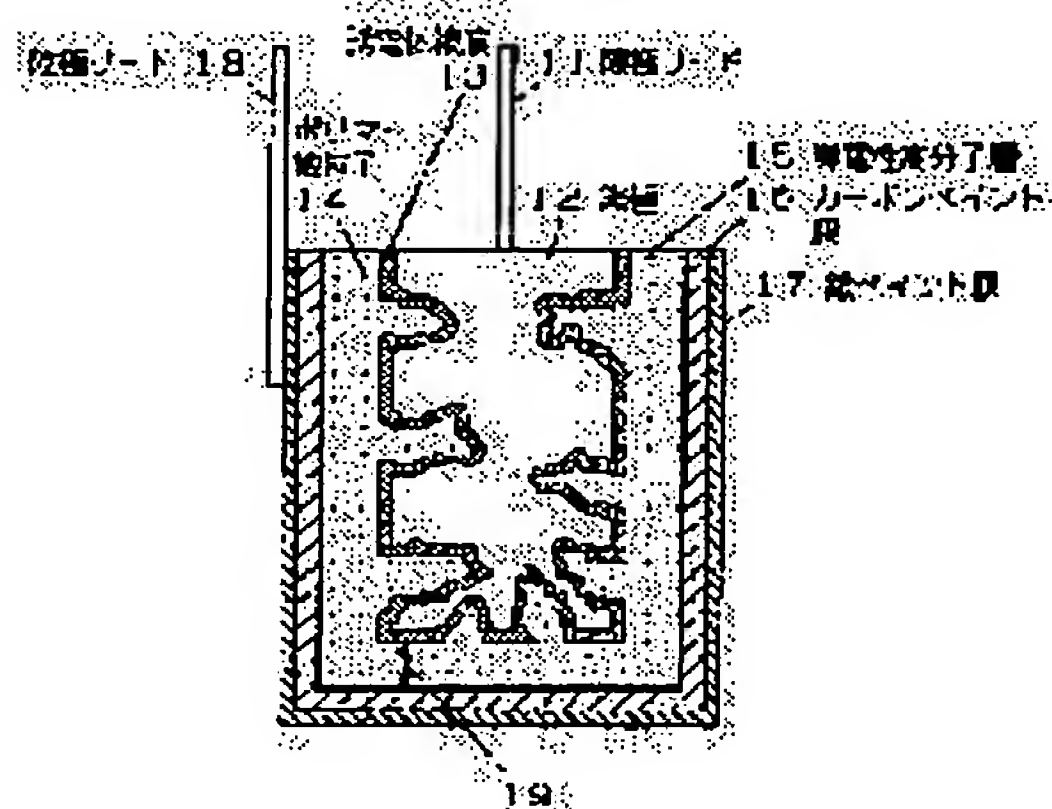
(72)Inventor : MATSUKA YASUE
AKAMI KENJI
KOJIMA TOSHIKUNI
KUDO YASUO

(54) CAPACITOR AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a capacitor, which uses the conductive macromolecules having high insulation breakdown voltage and superior high-frequency characteristic as an electrolyte, and a manufacturing method.

SOLUTION: A pair of electrodes 12 and 17 and the like, which are provided so as to face each other, and a dielectric layer 13, which is provided between the electrodes, are provided. At least one of the electrodes has a conductive macromolecule layer 15 obtained by the polymerization of polymerizing monomer. This capacitor is such a conductive macromolecule layer, whose thickness is increased by adding conductive polymer particles 14 or bridging-type polyacrylic acid or the salt thereof prior to polymerization. This is also the manufacturing method for providing such a capacitor.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.08.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3356018

[Date of registration] 04.10.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**A partial English translation of
Japanese Patent Publication No. 11-67602**

[Claim 2] The capacitor as claimed in claim 1 comprising a
conductive polymer layer having a thickness of 10 μm or more.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-67602

(43)公開日 平成11年(1999) 3月 9日

(51)Int.Cl.⁹

H 0 1 G 9/028

識別記号

F I

H 0 1 G 9/02

3 3 1 G

3 3 1 H

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平9-229216

(22)出願日 平成9年(1997) 8月26日

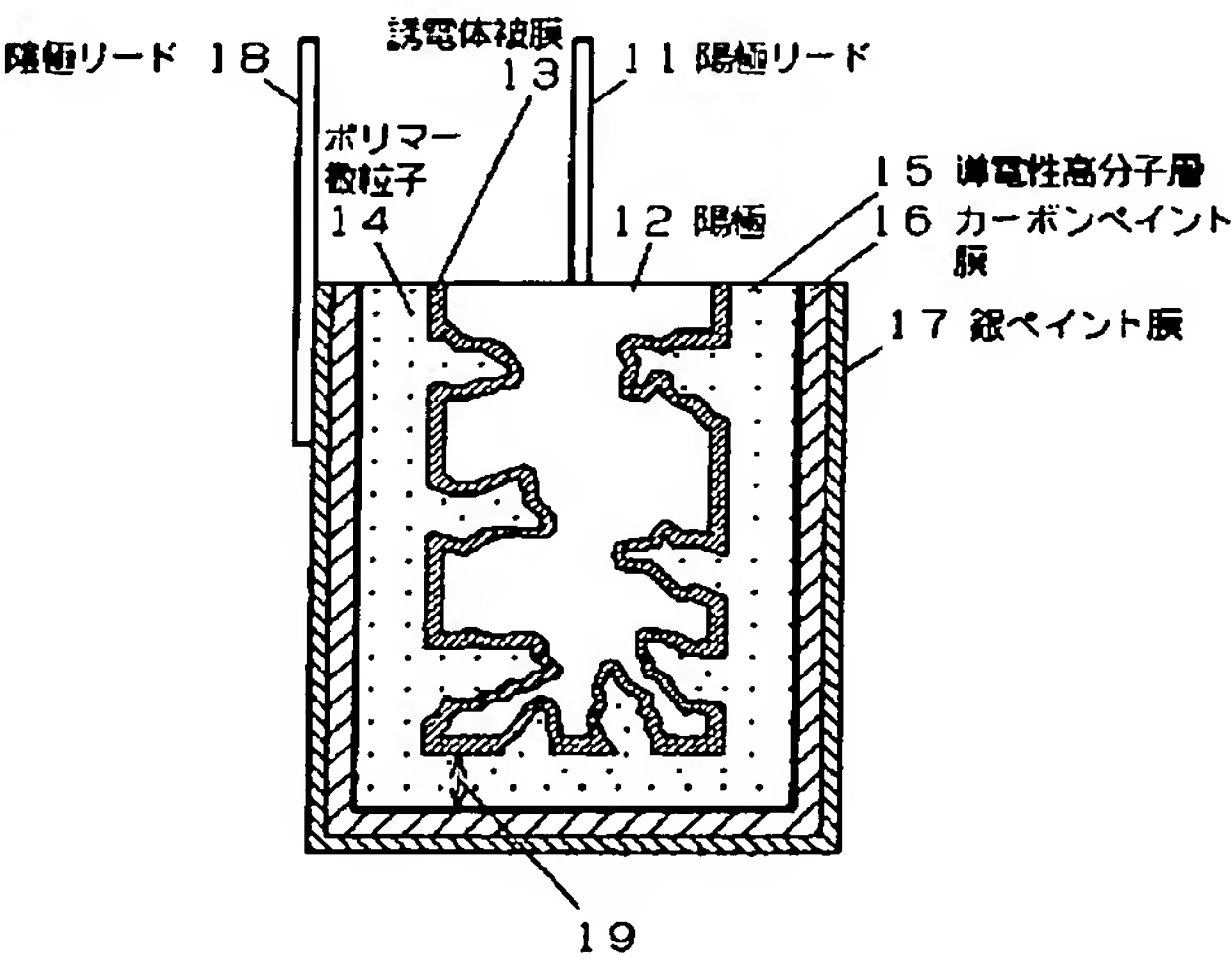
(71)出願人 000005821
松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真1006番地
(72)発明者 松家 安恵
神奈川県川崎市多摩区東三田3丁目10番1号 松下技研株式会社内
(72)発明者 赤見 研二
神奈川県川崎市多摩区東三田3丁目10番1号 松下技研株式会社内
(72)発明者 小島 利邦
神奈川県川崎市多摩区東三田3丁目10番1号 松下技研株式会社内
(74)代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 コンデンサ及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 高い絶縁破壊電圧と優れた高周波特性とを有する導電性高分子を電解質として用いたコンデンサ及びその製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明は、対向して設けられた一対の電極12、17等と、その電極間に設けられた誘電体層13とを備え、その電極の少なくとも一方が重合性モノマーを重合して得られた導電性高分子層15を有し、かかる導電性高分子層は、その重合前に予め導電性ポリマー微粒子14または架橋型ポリアクリル酸若しくはその塩を添加されることによりその厚さが増加されたコンデンサであり、また、このようなコンデンサを提供するコンデンサの製造方法である。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 対向して設けられた一对の電極と、前記電極間に設けられた誘電体層とを備え、前記電極の少なくとも一方が重合性モノマーを重合して得られた導電性高分子層を有し、前記導電性高分子層は、その重合前に予め導電性ポリマー微粒子または架橋型ポリアクリル酸若しくはその塩を添加されることによりその厚さが増加されたコンデンサ。

【請求項 2】 導電性高分子層の厚さが $10\ \mu\text{m}$ 以上である請求項 1 記載のコンデンサ。

【請求項 3】 導電性高分子層の導電性高分子が、ポリピロール、ポリチオフェン、またはポリアニリンである請求項 1 または 2 記載のコンデンサ。

【請求項 4】 導電性ポリマー微粒子の導電性ポリマーが、ポリピロール、ポリチオフェン、またはポリアニリンである請求項 1 または 2 記載のコンデンサ。

【請求項 5】 導電性高分子層の導電性高分子と導電性ポリマー微粒子の導電性ポリマーが、同一種類である請求項 3 または 4 記載のコンデンサ。

【請求項 6】 誘電体層が弁金属の酸化物皮膜である請求項 1 から 5 のいずれかに記載のコンデンサ。

【請求項 7】 弁金属がタンタルまたはアルミニウムである請求項 6 記載のコンデンサ。

【請求項 8】 誘電体層が高分子層である請求項 1 から 5 のいずれかに記載のコンデンサ。

【請求項 9】 高分子層の高分子がポリイミドである請求項 8 記載のコンデンサ。

【請求項 10】 対向した一对の電極を配置する工程と、前記電極間に誘電体皮膜を配置する工程と、前記電極の少なくとも一方に導電性高分子層を形成する工程とを備え、前記導電性高分子層を形成する工程は、導電性ポリマー微粒子または架橋型ポリアクリル酸若しくはその塩を添加する行程を含むコンデンサの製造方法。

【請求項 11】 導電性高分子の形成工程が、重合性モノマー溶液と酸化剤溶液とを用いた化学的酸化重合工程である請求項 10 記載のコンデンサの製造方法。

【請求項 12】 導電性ポリマー微粒子を、重合性モノマー溶液または酸化剤溶液の少なくともいずれか一方に含ませる請求項 10 または 11 のいずれかに記載のコンデンサの製造方法。

【請求項 13】 さらに、重合性モノマーを重合することにより導電性ポリマー微粒子を用意する工程を有する請求項 12 記載のコンデンサの製造方法。

【請求項 14】 重合性モノマーが、ピロール、チオフェン、アニリンまたはこれらの誘導体から選ばれる少なくとも一種である請求項 13 記載のコンデンサの製造方法。

【請求項 15】 ポリアクリル酸、そのアルカリ金属塩またはそのアンモニウム塩を共存させた重合性モノマー溶液を用いる請求項 11 記載のコンデンサの製造方法。

【請求項 16】 重合性モノマー溶液の重合性モノマーが、ピロール、チオフェン、アニリンまたはこれらの誘導体から選ばれる少なくとも一種である請求項 11 から 15 のいずれかに記載のコンデンサの製造方法。

【請求項 17】 酸化剤溶液は、遷移金属イオンを含む化合物、または過硫酸若しくはその塩を含む請求項 10 から 16 のいずれかに記載のコンデンサの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は導電性高分子層を固体電解質として用いた固体電解コンデンサの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】最近、電気機器のデジタル化にともなう、そこに使用されるコンデンサも高周波領域においてインピーダンスが低く、小型大容量化への要求が高まっている。

【0003】それらの要求に答えるべく、7, 7, 8, 8-テトラシアノキノジメタン (TCNQ) 塩等の有機半導体を固体電解質として用いた固体電解コンデンサが、特開昭 58-17609 号公報に開示されている。

【0004】さらに、ピロール、フラン等の重合性モノマーを重合させて導電性高分子とし、これを固体電解質とするものも特開昭 60-244017 号公報に開示されている。

【0005】さらに、また、エッチドアルミ箔上に電着ポリイミド薄膜からなる誘電体を形成した後、化学重合及び電解重合により、順次導電性高分子層を形成して電極とする大容量フィルムコンデンサも提案されている (電気化学会第 58 回大会講演要旨集 251~252 頁 (1991 年))。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】このように種々のコンデンサが使用されているが、TCNQ 塩等の有機半導体を用いた固体電解コンデンサは、二酸化マンガンをを用いたものに比して優れた高周波特性を示す一方で、有機半導体を塗布する際の比抵抗の上昇、陽極箔への接着性が弱いこと等が原因で、損失係数や高周波のインピーダンスが理想的な特性を示すとはいえない。

【0007】また、導電性高分子層を固体電解質とする場合には、周波数特性、温度特性、寿命特性等は優れてはいる。

【0008】このように導電性高分子層を陽極弁金属上に形成させるには、重合性モノマー溶液と酸化剤溶液を用いた化学酸化重合法と、重合性モノマーと支持電解質を含む溶液を用いた電解重合法とがある。

【0009】しかし、特に化学酸化重合法による場合には、電極細孔深部に比して外側表面では導電性高分子層が付着しにくく十分な電解質層の厚さを得ることが困難であり、二酸化マンガンを電解質として用いた従来の固

体電解コンデンサに比して、絶縁破壊電圧が低いという課題があった。

【0010】本発明は、上記技術課題を解決するもので、導電性高分子を電解質として用いた絶縁破壊電圧の高い固体電解コンデンサを簡便に得ることを目的としている。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、対向して設けられた一対の電極と、その電極間に設けられた誘電体層とを備え、その電極の少なくとも一方が重合性モノマーを重合して得られた導電性高分子層を有し、かかる導電性高分子層は、その重合前に予め導電性ポリマー微粒子または架橋型ポリアクリル酸若しくはその塩を添加されることによりその厚さが増加されたコンデンサであり、このようなコンデンサを提供するコンデンサの製造方法である。

【0012】以上の構成により、高い絶縁破壊電圧と優れた高周波特性とを有する、導電性高分子を電解質として用いたコンデンサを容易に得ることができる。

【0013】

【発明の実施の形態】請求項1記載の本発明は、対向して設けられた一対の電極と、前記電極間に設けられた誘電体層とを備え、前記電極の少なくとも一方が重合性モノマーを重合して得られた導電性高分子層を有し、前記導電性高分子層は、その重合前に予め導電性ポリマー微粒子または架橋型ポリアクリル酸若しくはその塩を添加されることによりその厚さが増加されたコンデンサである。

【0014】この構成により、高い絶縁破壊電圧と優れた高周波特性とを有する、導電性高分子を電解質として用いたコンデンサとなる。

【0015】ここで、請求項2記載のように、導電性高分子層の厚さが10 μ m以上であることが好適である。

【0016】この構成により、耐電圧を向上させるのみならず、損失とインピーダンスも優れた値とする。特に、化学的酸化重合して導電性高分子層を形成する場合、コロイダルカーボンが導電性高分子層に浸透して誘電体表面に到達することを実質的に防止することができるため、絶縁破壊電圧の高いコンデンサが得られる。

【0017】また、請求項3記載のように、導電性高分子層の導電性高分子が、ポリピロール、ポリチオフェン、またはポリアニリンであることが電気伝導度が高いため、好適である。

【0018】より詳細には、ポリチオフェンとしては、3, 4-エチレンジオキシチオフェンが挙げられる。

【0019】また、請求項4記載のように、導電性ポリマー微粒子の導電性ポリマーが、ポリピロール、ポリチオフェン、またはポリアニリンであることが、電気伝導度が高いため、好適である。

【0020】ここでも、より詳細には、ポリチオフェン

としては、3, 4-エチレンジオキシチオフェンが挙げられる。

【0021】そして、請求項5記載のように、導電性高分子層の導電性高分子と導電性ポリマー微粒子の導電性ポリマーが、同一種類であることも、構成の簡便性故に好適である。

【0022】また、請求項6記載のように、誘電体層が弁金属の酸化物皮膜であってもよく、請求項7記載のように、弁金属がタンタルまたはアルミニウムであることも好適である。

【0023】この、弁金属としては、例えば、他にニオブ、チタン等も用い得て、タンタルまたはアルミニウムの場合には、より具体的には、微粉末の多孔質タンタル焼結体、エッチドアルミニウム箔が用いられ得る。

【0024】また、請求項8記載のように、誘電体層が高分子層であってもよく、請求項9記載のように、高分子層の高分子がポリイミドであることも好適である。

【0025】このように、高分子層を誘電体に用いた場合は、弁金属の酸化皮膜の場合に見られた極性がなくなり、両極性のコンデンサが得られる。

【0026】さらに、薄い高分子層を例えばエッチドアルミニウム箔上に形成すれば、従来に比して圧倒的に小型大容量のフィルムコンデンサが実現できる。

【0027】一方、請求項10記載の本発明は、対向した一対の電極を配置する工程と、前記電極間に誘電体皮膜を配置する工程と、前記電極の少なくとも一方に導電性高分子層を形成する工程とを備え、前記導電性高分子層を形成する工程は、導電性ポリマー微粒子または架橋型ポリアクリル酸若しくはその塩を添加する行程を含むコンデンサの製造方法である。

【0028】この構成により、高い絶縁破壊電圧と優れた高周波特性とを有する、導電性高分子を電解質として用いたコンデンサを提供する。

【0029】ここで、請求項11記載のように、導電性高分子の形成工程が、重合性モノマー溶液と酸化剤溶液とを用いた化学的酸化重合工程であることが、コンデンサ作製上の確実性、簡便性故好適である。

【0030】また、請求項12記載のように、導電性ポリマー微粒子を、重合性モノマー溶液または酸化剤溶液の少なくともいずれか一方に含ませることができ、いずれにおいてもそれが導電性高分子層に添加されたコンデンサを提供する。

【0031】この導電性ポリマー微粒子は、誘電体表面に付着され、その作用で化学的酸化重合で形成される導電性高分子層を容易に厚くすることができる。

【0032】さらに、用いる導電性ポリマー微粒子の平均粒径は、化学的酸化重合によって形成される導電性高分子層の厚さのバラツキを少なくし、所望の高周波特性を得るには、平均粒径1 μ m以下のものを用いることが望ましい。

【0033】請求項12記載の発明は、導電性高分子粒子を重合性モノマー溶液または酸化剤溶液の少なくともいずれか一方に添加することにより、導電性高分子微粒子を誘電体表面に配置させるようにしものである。

【0034】そして、請求項13記載のように、さらに、重合性モノマーを重合することにより導電性ポリマー微粒子を用意する工程を有するものであってもよく、導電性ポリマー微粒子を確実に提供する。

【0035】ここで、請求項14記載のように、重合性モノマーが、ピロール、チオフェン、アニリンまたはこれら

の誘導体から選ばれる少なくとも一種であることが好適である。

【0036】また、請求項15記載のように、ポリアクリル酸、そのアルカリ金属塩またはそのアンモニウム塩を共存させた重合性モノマー溶液を用いることも好適であり、架橋型ポリアクリル酸またはその塩が導電性高分子層に添加されたコンデンサを提供する。

【0037】より詳細には、好適にはモノマー溶液の溶媒として水が使用され、ポリアクリル酸あるいはそのアルカリ金属またはアンモニウム塩の増粘作用で、コン

デンサ素子を重合性モノマー溶液に浸漬後、さらに酸化剤溶液に浸漬して化学的酸化重合反応を起こさせ、導電性高分子層を形成する場合に、酸化剤溶液中にモノマー分子が拡散されるのが抑制されるため、効率的かつ容易に誘電体表面に導電性高分子層を形成することができる。

【0038】この場合、絶縁物であるポリアクリル酸あるいはそのアルカリ金属またはアンモニウム塩の濃度を0.1wt%以上0.3wt%以下にすることにより、形成される導電層高分子層の電気伝導度の低下を実質的になくすことができ、よってコンデンサ特性への悪影響をさけることが可能になる。

【0039】ここで、請求項16記載のように、重合性モノマー溶液の重合性モノマーが、ピロール、チオフェン、アニリンまたはこれら

の誘導体から選ばれる少なくとも一種であることが好適である。

【0040】また、請求項17記載のように、酸化剤溶液は、遷移金属イオンを含む化合物、または過硫酸若しくはその塩を含むことが好適である。

【0041】より詳細には、遷移金属イオンとして例えば、鉄(III)、銅(II)、モリブデン(VI)、クロム(VII)、マンガン(VII)等を用いることができる、また、過硫酸塩としては、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等を用いることができる。

【0042】以下、本発明の実施の形態について、図面を用いて説明する。

(実施の形態1) 図1は、本実施の形態におけるコンデンサの断面図である。

【0043】図1において、11は陽極リードであり、12はコンデンサの陽極となる陽極弁金属で、例えばタングステム又はアルミニウムにより構成される。

【0044】また、13は、コンデンサの誘電体層となる誘電体皮膜で、陽極弁金属12に対応して、 Ta_2O_5 または Al_2O_3 により構成される。

【0045】また、14は、ポリマー微粒子であり、このポリマー微粒子14は、重合性モノマー溶液と酸化剤溶液を用いて化学酸化重合によって得た例えばピロール、チオフェン、アニリン又はそれらの誘導体を繰り返し単位として含む導電性高分子を、平均粒径0.5 μm のポリマー微粒子に粉碎したものである。

【0046】また、15は、化学酸化重合によって得た導電性高分子層であり、例えばピロール、チオフェン、アニリン又はそれらの誘導体を繰り返し単位として含む。

【0047】そして、16は、カーボンペイント膜であり、17はコンデンサの陰極となる銀ペイント膜であり、18は陰極リードである。ここで、カーボンペイント膜16は、導電性高分子層15と銀ペイント膜17との密着性を高めるためのものである。

【0048】もちろん、以上の構成は代表例であり、同様の機能を実現し得る他の材料や製法を用いることは可能である。

【0049】以下、このような構成のコンデンサの構成及び製造方法について、図1をも参照しながらより具体的に説明する。

【0050】まず、陽極リード11を付けた直方体のタンタル焼結体である陽極弁金属12(サイズ(mm):長さ3、高さ3.8、幅1.4、CV積3万 $\mu F V/g$)を0.5%磷酸水溶液で約90℃、60分間、印加電圧42Vの条件で陽極酸化して誘電体皮膜13を形成した。

【0051】この素子を、平均粒径0.5 μm のポリピロール微粒子(5重量%)及びピロールモノマー(1mol/l)を含む水溶液に7分間浸漬し、続いて硫酸第2鉄水和物0.222mol/lを含む酸化剤水溶液に15分間浸漬することで化学酸化重合を行い、続いて水洗を10分、105℃乾燥を5分行った。

【0052】この操作を12回繰り返すことにより、陽極弁金属12の内部及び表面にポリピロール微粒子14を含むポリピロールの導電性高分子層15を形成した。

【0053】ここで、使用されたポリピロール微粒子は、導電性高分子層15のポリピロール層を形成する時に用いたものと同組成に、重合溶液を用いて25℃で1時間重合させて作製し、粉碎したものである。

【0054】次に、カーボンペイント膜16、続いて銀ペイント膜17を通常の方法で形成し、銀ペイント膜17上に陰極リード18を設け、エージングを印加電圧13Vで行い、樹脂で外装して10個の固体電解コンデンサを計10個得た。

【0055】得られたコンデンサの平均の容量、損失係数、インピーダンス、耐電圧及びポリピロール層の最も

薄い部分の膜厚 19 を以下の (表 1) に示す。

* 【表 1】

【0056】

*

	容量 (μF)	損失 (%)	インピーダンス ($\text{m}\Omega$)	耐電圧 (V)	膜厚 (μm)
実施の形態 1	65.4	2.8	25.2	36	12.8
比較例 1	66.5	2.1	21.1	21	6.5
実施の形態 2	(A) 65.2	3.0	25.5	35	13.3
	(B) 65.0	5.0	68.1	36	20.1
実施の形態 3	(A) 65.2	2.9	25.3	35	13.0
	(B) 65.4	3.3	29.6	35	12.7
実施の形態 4	4.69	2.1	22.2	37	10.5
比較例 2	4.67	2.0	22.0	22	6.7
実施の形態 5	1.05	2.2	101	49	11.0
比較例 3	1.07	1.9	99	34	6.8
実施の形態 6	65.2	2.8	26.3	34	12.7
比較例 4	66.1	2.3	23.2	20	6.7
実施の形態 7	65.2	3.3	30.0	35	12.6
比較例 5	66.3	2.9	26.1	19	6.4
実施の形態 8	66.3	2.8	27.6	33	11.8
実施の形態 9	66.8	3.4	42.3	35	13.1
比較例 6	66.7	5.3	76.5	37	21.3

【0057】 (比較例 1) 本比較例では、ポリピロール微粒子を含まないこと以外、実施の形態 1 と同様にして 10 個の固体電解コンデンサを作製した。

【0058】 このコンデンサの容量、損失係数、インピーダンス、耐電圧及びポリピロール層の膜厚を前述の (表 1) に示す。

【0059】 (表 1) に示す実施の形態 1 と比較例 1 との比較から、ポリピロール微粒子を添加することにより、同一の重合繰り返し回数で、2 倍程度の厚いポリピロール層が形成され、それを反映して耐電圧が向上していることが分かる。

【0060】 即ち、導電性高分子層の厚さを効果的に増加したことによる、明確な耐電圧向上の効果が理解できる。

【0061】 なお、ポリピロール微粒子を含まないピロールモノマー溶液を用いた以外、実施の形態 1 と同様にしてポリピロール層を形成したコンデンサを作製した場合、膜厚が実施の形態 1 と同程度の膜厚のポリピロール層を形成するために必要な重合繰り返し回数は 48 回であった。このことから、導電性高分子微粒子を添加した重合溶液を用いることによる、望ましい層厚のポリピロール層形成に要する重合繰り返し回数削減の効果も明らかである。

【0062】 (実施の形態 2) 本実施の形態では、平均粒径が $1\mu\text{m}$ (A) 及び $3\mu\text{m}$ (B) のポリピロール微粒子を用いた以外、実施の形態 1 と同様にしてそれぞれ 10 個の固体電解コンデンサを完成させ、実施の形態 1 と同様の評価を行った。

【0063】 その結果を前述の (表 1) に示す。(表 1) において、平均粒径 $1\mu\text{m}$ の微粒子を用いた場合、 $0.5\mu\text{m}$ の場合と同様の結果がえられたが、 $3\mu\text{m}$ の

微粒子の場合は、耐電圧は実施の形態 1 と同様であったが、ポリピロールの被覆厚さが過度に大きくなったため、損失係数及びインピーダンスの劣化が見られた。

【0064】 ここで、より詳細に検討すれば、実施の形態 1 と比較例 1 との比較から、耐電圧を向上させるには、ポリピロール層の膜厚に一定値以上の厚さが必要であり、さらに、実施の形態 2 とも比較すれば、損失係数及びインピーダンスのバランスをも考えるのであれば、ポリピロール層の膜厚に一定値以下の最適範囲が存在すると考えられる。

【0065】 そこで、添加するポリピロール微粒子の平均粒径を種々変化させて、ポリピロール層の膜厚を変化させ、実施の形態 1 と同様に耐電圧、損失係数及びインピーダンスを測定したところ、ポリピロール層の膜厚は、 $10\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下であることが好適であるとの結論に至った。ここで、この膜厚に対応した添加するポリピロール微粒子の平均粒径は $0.3\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 以下であった。

【0066】 (実施の形態 3) 本実施の形態では、ポリピロール微粒子に替えて、化学的酸化重合で得られた、平均粒径 $1\mu\text{m}$ のポリ (3, 4-エチレンジオキシチオフェン) (A) とポリアニリン (B) をそれぞれ用いた以外、実施の形態 1 と同様にして 10 個の固体電解コンデンサを作製し、実施の形態 1 と同様の評価を行った。

【0067】 その結果を前述の (表 1) に示す。(表 1) から、添加された導電性高分子微粒子の種類によらず、厚いポリピロール層が形成され、さらに耐電圧も向上していることが理解できる。

【0068】 また、本実施の形態でも、添加するポリチオフェン等の平均粒径を種々変化させて、ポリピロール層の膜厚を変化させ、実施の形態 1 と同様に耐電圧、損

失係数及びインピーダンスを測定したところ、ポリピロール層の膜厚は、 $10\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下であることが好適であるとの結論に至った。ここでも、この膜厚に対応した添加する微粒子の平均粒径は $0.3\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 以下であった。

【0069】（実施の形態4）本実施の形態では、実施の形態1のタンタル焼結体に代えて下記のエッチドアルミニウム箔電極を用いた以外、実施の形態1と同様の条件で10個のコンデンサを完成させ、同様の特性評価を行い、その結果を前述の（表1）に示した。

【0070】なお、具体的なアルミニウム電極箔の作製法は、次の通りである。まず $4\times 10\text{mm}$ のアルミニウムエッチド箔を、 3mm と 6mm の部分に仕切るように、両面に渡って、幅 1mm のポリイミドテープ7を貼付ける。

【0071】次に、アルミニウムエッチド箔1の $4\times 3\text{mm}$ の部分の陽極リードを取り付け、アルミニウムエッチド箔の $4\times 6\text{mm}$ の部分、 3% アジピン酸アンモニウム水溶液を用い、約 70°C で 50V 印加して陽極酸化により酸化皮膜誘電体層を形成した。

【0072】ここで、この構成をコンデンサと見立て、化成液中の容量を測定したところ、 $4.7\mu\text{F}$ であった。

【0073】（比較例2）本比較例では、ポリピロール微粒子を含まない以外、実施の形態4と同様にして10個の固体電解コンデンサを作製した。

【0074】このコンデンサの容量、損失係数、インピーダンス、耐電圧及びポリピロール層の膜厚を前述の（表1）に示す。

【0075】（表1）における実施の形態4と比較例2との比較から、アルミニウム電極箔を用いた場合でも、ポリピロール微粒子を添加することにより、同一の重合繰り返し回数で、厚いポリピロール層が形成され、それを反映して耐電圧が向上していることが明らかである。

【0076】また、アルミニウム電極箔を用いた場合でも、添加するポリチオフェン等の平均粒径を種々変化させて、ポリピロール層の膜厚を変化させ、実施の形態1と同様に耐電圧、損失係数及びインピーダンスを測定したところ、ポリピロール層の膜厚は、 $10\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下であることが好適であるとの結論に至った。ここでも、この膜厚に対応した添加する微粒子の平均粒径は $0.3\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 以下であった。

【0077】（実施の形態5）本実施の形態では、実施の形態4の構成において、酸化皮膜誘電体を形成するのではなく、電着により、ポリアミク酸を塗布後、約 250°C で加熱硬化させ、厚さ $0.1\mu\text{m}$ のポリイミド薄膜からなるポリイミド誘電体層を形成した電極を用いた以外、実施の形態4と実質的に同様の条件で、計10個のコンデンサを作製した。

【0078】これらについて実施の形態4と同様の評価

を行い、その結果を前述の（表1）に示した。

【0079】（比較例3）本比較例では、ポリピロール微粒子を含まない以外、実施の形態5と同様にして10個のコンデンサを作製した。

【0080】このコンデンサの容量、損失係数、インピーダンス、耐電圧及びポリピロール層の膜厚をを前述の（表1）に示す。

【0081】（表1）における実施の形態5との比較から、ポリピロール微粒子を添加することにより、同一の重合繰り返し回数で、厚いポリピロール層が形成され、それを反映して耐電圧が向上していることが明らかである。

【0082】また、このように誘電体にポリイミドを用いたフィルムコンデンサでも、添加するポリピロールの平均粒径を種々変化させて、ポリピロール層の膜厚を変化させ、実施の形態1と同様に耐電圧、損失係数及びインピーダンスを測定したところ、ポリピロール層の膜厚は、 $10\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下であることが好適であるとの結論に至った。ここでも、この膜厚に対応した添加する微粒子の平均粒径は $0.3\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 以下であった。

【0083】なお、ここで作製されたコンデンサは、電解コンデンサで見られた極性を示さず、無極性コンデンサとして使用することができる。

【0084】また、ここでは、一方の電極のみ導電性高分子層で形成したが、もう一方の電極にも導電性高分子層を用いることもできる。

【0085】（実施の形態6）本実施の形態においては、3、4-エチレンジオキシチオフェン：エタノール：n-ブチルアルコール=1：2：2（重量比）で含む溶液にポリピロール微粒子（5重量%）を添加したモノマー溶液とp-トルエンスルホン酸第二鉄を50%含むn-ブタノール酸化剤溶液を用いた以外、実施の形態1と同様にして10個の固体電解コンデンサを作製し、実施の形態1と同様の評価を行った。

【0086】なお、 $10\mu\text{m}$ の膜厚のポリ（3、4-エチレンジオキシチオフェン）形成に要する重合繰り返し回数は11回であった。

【0087】その結果を前述の（表1）に示す。（比較例4）本比較例では、ポリピロール微粒子を含まない以外、実施の形態6と同様にして10個のコンデンサを作製した。

【0088】このコンデンサの容量、損失係数、インピーダンス、耐電圧及びポリチオフェン層の膜厚を前述の（表1）に示す。

【0089】（表1）における実施の形態6と比較例4との比較から、ポリピロール微粒子を添加することにより、同一の重合繰り返し回数で、厚いポリチオフェン層が形成され、それを反映して耐電圧が向上していることが明らかである。

【0090】また、ここでポリピロール微粒子を添加しない系で、膜厚 $10\mu\text{m}$ のポリチオフェン層形成に必要な重合繰り返し回数は、45回であり、ポリピロール微粒子添加により、耐電圧向上に必要な膜厚の形成に必要な重合回数を大幅に削減できることも明らかである。

【0091】また、このように導電性高分子層がポリチオフェンである場合でも、添加するポリピロールの平均粒径を種々変化させて、ポリチオフェン層の膜厚を変化させ、実施の形態1と同様に耐電圧、損失係数及びインピーダンスを測定したところ、ポリチオフェン層の膜厚は、 $10\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下であることが好適であるとの結論に至った。ここでも、この膜厚に対応した添加する微粒子の平均粒径は $0.3\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 以下であった。

【0092】（実施の形態7）本実施の形態では、実施の形態1において、ピロールモノマーに替えてアニリンモノマーをまた硫酸第二鉄に替えて過硫酸アンモニウムを 0.4mol/l さらにまた酸化剤の貧溶媒としてアセトンをそれぞれ用いた以外は、実施の形態1と同様にして10個の固体電解コンデンサを完成させ、実施の形態1と同様の評価を行い、その結果を前述の（表1）に示した。

【0093】なお、膜厚 $10\mu\text{m}$ のポリアニリン層形成のために必要な重合繰り返し回数は18回であった。

【0094】（比較例5）比較のため、ポリピロール微粒子を含まない以外、実施の形態7と同様にして10個のコンデンサを作製した。

【0095】このコンデンサの容量、損失係数、インピーダンス、耐電圧及びポリアニリン層の膜厚を前述の（表1）に示す。

【0096】（表1）における実施の形態6と比較例5との比較から、ポリピロール微粒子を添加することにより、同一の重合繰り返し回数で、厚いポリアニリン層が形成され、それを反映して耐電圧が向上していることが明らかである。

【0097】また、ここでポリピロール微粒子を添加しない系で、膜厚 $10\mu\text{m}$ のポリアニリン層形成に必要な重合繰り返し回数は、125回であり、ポリアニリンの場合、特に膜厚が成長しにくく、ポリピロール微粒子添加により、耐電圧向上に必要な膜厚の形成に必要な重合回数を大幅に削減できることが明らかである。

【0098】また、このように導電性高分子層がポリアニリンである場合でも、添加するポリピロールの平均粒径を種々変化させて、ポリアニリン層の膜厚を変化させ、実施の形態1と同様に耐電圧、損失係数及びインピーダンスを測定したところ、ポリアニリン層の膜厚は、 $10\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下であることが好適であるとの結論に至った。ここでも、この膜厚に対応した添加する微粒子の平均粒径は $0.3\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 以下であった。

【0099】（実施の形態8）本実施の形態では、実施の形態1において、ポリピロール微粒子をモノマー溶液に添加する替わりに、架橋型ポリアクリル酸塩（和光純薬製：ハイビスワコー） $0.1\text{wt}\%$ を添加した以外、実施の形態1と同様にして10個の固体電解コンデンサを完成させ、実施の形態1と同様の評価を行い、その結果を前述の（表1）に示した。

【0100】なお、膜厚 $10\mu\text{m}$ のポリピロール層形成のために必要な重合繰り返し回数は12回であった。

【0101】（実施の形態9）本実施の形態では、架橋型ポリアクリル酸塩の濃度を 0.3% に変化させた以外、実施の形態8と同様にして10個のコンデンサを作製し、実施の形態1と同様の評価を行い、その結果を前述の（表1）に示した。

【0102】（比較例6）比較のため、架橋型ポリアクリル酸塩の濃度を 0.5% に変化させた以外、実施の形態8と同様にして10個のコンデンサを作製し、実施の形態1と同様の評価を行い、その結果を前述の（表1）に示した。

【0103】（表1）において、実施の形態8、実施の形態9及び比較例6との比較すれば、まず、架橋型ポリアクリル酸塩添加により、膜厚の大きいポリピロール層形成が少ない重合繰り返し回数で行われ、さらにそれを反映して耐電圧の高いコンデンサが得られることが明らかになった。

【0104】さらに、架橋型ポリアクリル酸塩が 0.3% 添加された場合は、損失係数、インピーダンスともに 0.1% の場合と同等のしかも耐電圧の高いコンデンサが得られるが、 0.5% の場合、損失係数及びインピーダンスの劣化が見られている。

【0105】即ち、ここにおいても、耐電圧を向上させるには、ポリピロール層の膜厚に一定値以上の厚さが必要であり、さらに、実施の形態2とも比較すれば、損失係数及びインピーダンスのバランスをも考えるのであれば、ポリピロール層の膜厚に一定値以下の最適範囲が存在すると考えられる。

【0106】そこで、添加する架橋型ポリアクリル酸塩の濃度を種々変化させて、ポリピロール層の膜厚を変化させ、実施の形態1と同様に耐電圧、損失係数及びインピーダンスを測定したところ、ポリピロール層の膜厚は、 $10\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下であることが好適であるとの結論に至った。ここで、この膜厚に対応した添加する架橋型ポリアクリル酸塩の濃度は、 $0.1\text{wt}\%$ 以上 $0.3\text{wt}\%$ 以下であり、架橋型ポリアクリル酸塩は、本質的には絶縁物であるから、この範囲を超えるとそれが複合化された層においては、損失係数及びインピーダンスの一層の劣化が生じるものと考えられる。

【0107】なお、以上の実施の形態1、2、4及び5では、添加する導電性ポリマーの微粒子とその場で重合形成する導電性高分子層とは、同一組成のものか得られ

るポリピロールの場合について述べたが、もちろん他の組成のものから得られるものを用いてもかまわず、さらにポリチオフェンやポリアニリン等を用いるものであってもかまわない。

【0108】また、実施の形態3、6及び7では、導電性ポリマーの微粒子と導電性高分子層が異種の場合の特定のものについて述べたが、ポリピロール、ポリチオフェンやポリアニリン等の組合せであればかまわない。

【0109】また、以上の実施の形態1から7では、添加する導電性ポリマーの微粒子は、モノマー溶液に分散させる場合について述べたが、酸化剤溶液に分散させてもよく、また両者に分割して添加分散させても同様の効果が得られるものである。

【0110】また、以上の実施の形態8と9では、架橋型ポリアクリル酸塩を用いて説明したが、ポリアクリル酸、そのアルカリ金属塩またはそのアンモニウム塩を共存させた重合性モノマー溶液を用いれば同様の結果が得られるものである。

【0111】

【発明の効果】以上のように本発明は、特に、重合性モノマーをその場で化学的酸化重合して得た導電性高分子*

*層を電解質または電極に用いるコンデンサにおいて、重合性モノマーを予め重合して得た導電性高分子微粒子やポリアクリル酸またはその塩をその重合溶液に添加しておくことにより、容易に膜厚10 μ m以上の導電性高分子層の形成を可能にし、耐電圧が高くかつ高周波特性にも優れたポテンシャルを有するコンデンサを実現できるものである。

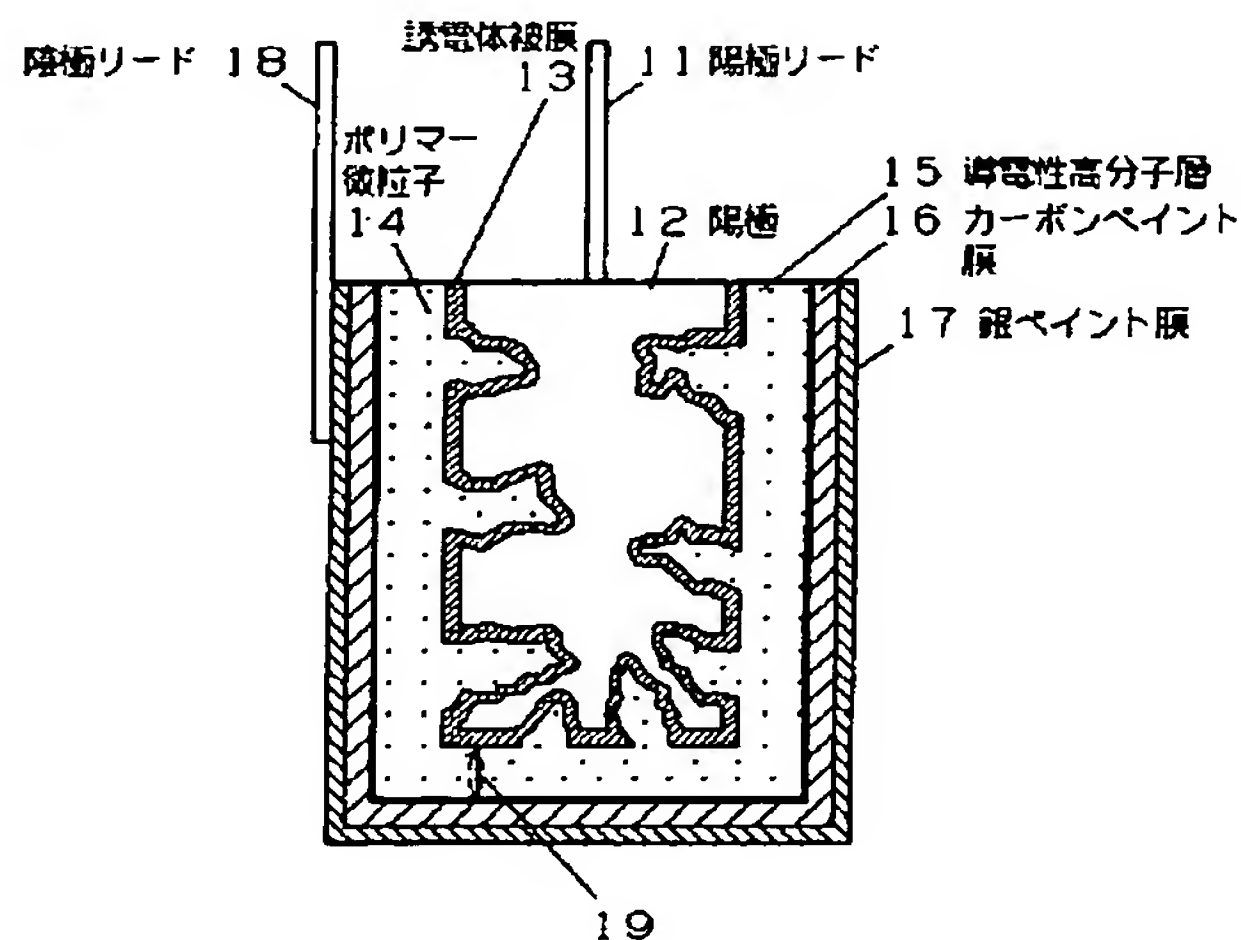
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施の形態におけるコンデンサの構造断面図

【符号の説明】

- 11 陽極リード
- 12 陽極弁金属
- 13 誘電体皮膜
- 14 ポリマー微粒子
- 15 導電性高分子層
- 16 カーボンペイント膜
- 17 銀ペイント膜
- 18 陰極リード
- 19 固体電解質の最も薄い部分の膜厚

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 工藤 康夫
神奈川県川崎市多摩区東三田3丁目10番1
号 松下技研株式会社内